

VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ EKOTOXICKÝCH NITROVANÝCH SLOUČENIN POMOCÍ LEŠTĚNÉ STŘÍBRNÉ PEVNÉ AMALGÁMOVÉ KOMPOZITNÍ ELEKTRODY

JAN DĚDÍK*, VLASTIMIL VYSKOČIL, ALEŠ DAŇHEL a JIŘÍ BAREK

Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Katedra analytické chemie, UNESCO laboratoř elektrochemie životního prostředí, Hlavova 2030/8, 128 43 Praha 2
dedija@gmail.com, vyskocil@natur.cuni.cz

Došlo 9.10.11, přijato 21.12.11.

Klíčová slova: DC voltametrie, diferenční pulsní voltametrie, leštěná stříbrná pevná amalgámová kompozitní elektroda, 5-nitrobenzimidazol, kyselina pikrová, pitná voda, říční voda

Úvod

Leštěná stříbrná pevná amalgámová kompozitní elektroda (p-AgSA-CE) je poměrně nedávno vyvinutým typem voltametrického senzoru¹, který ve své konstrukci kombinuje již dříve používaný elektrodový materiál – práškový stříbrný amalgám^{2–6} – s organickým pojivem na bázi epoxidové pryskyřice^{7–9}. Tímto spojením vzniká nový elektrodový materiál pro přípravu pracovních elektrod, které mají řadu výhodných vlastností, mezi něž patří mechanická odolnost, snadná manipulovatelnost, vysoká záporná hodnota přepětí vodíku^{10,11} a nízká toxicita¹². Zvláštním rysem této elektrody pocházejícím ze způsobu její přípravy je skutečnost, že její elektrochemické chování může částečně odpovídat chování souboru mikroelektrod¹. Příčinou tohoto jevu je rozptýlení částic stříbrného amalgámu na povrchu elektrody¹⁰. K zajištění dobré opakovatelnosti a reprodukovatelnosti měření je třeba elektrodu elektrochemicky aktivovat, regenerovat, případně i mechanicky čistit¹³.

Z výše uvedených vlastností je patrné, že se p-AgSA-CE jeví jako vhodná alternativa k hojně používaným elektrodám rtuťovým, jejichž hlavní nevýhodou je nízká mechanická robustnost¹⁴ bránící jejich použití při terénním monitorování ekotoxických látek. Cílem této práce bylo ověřit využitelnost p-AgSA-CE pro voltametrické stanove-

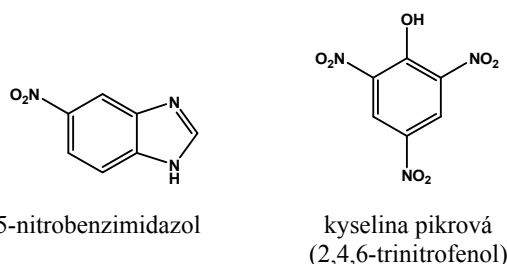
ní stopových množství vybraných ekotoxických nitrovaných sloučenin – jmenovitě 5-nitrobenzimidazolu (5-NBIA) a kyseliny pikrové (PA) (obr. 1) – za použití moderních voltametrických technik DC voltametrie (DCV) a diferenční pulsní voltametrie (DPV). Praktická aplikovatelnost nově vyvinutých metod byla ověřena na modelových vzorcích pitné a říční vody.

Obě tyto látky mají nežádoucí genotoxické účinky^{15,16} na organismy, přičemž u PA je podrobně popsán i škodlivý vliv na zdraví člověka¹⁷. Jelikož jsou obě látky rozpustné ve vodě, staly se v minulých letech předmětem zájmu Světové zdravotnické organizace (WHO) jakožto možné kontaminanty povrchových vod¹⁸. Vývoj vysoce citlivých analytických metod (mezi které metody elektrochemické bezesporu patří^{19,20}) pro jejich stanovení se tak stává velmi aktuální a nezbytnou součástí moderní environmentální analytické chemie. Polarografické a voltametrické stanovení 5-NBIA bylo již dříve v literatuře popsáno na rtuťových^{21,22} i stříbrných pevných amalgámových elektrodách^{23,24}. Pro voltametrické stanovení PA byly v minulosti použity např. visící rtuťová kapková elektroda²⁵, elektroda ze skelného uhlíku²⁶ či bismutová ohřívána elektroda²⁷.

Experimentální část

Reagencie

Zásobní roztoky 5-nitrobenzimidazolu (5-NBIA; 98%, Sigma-Aldrich, Praha, ČR) a kyseliny pikrové (PA; čistota p.a., Lachema, Brno, ČR) ($c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$) byly připraveny v deionizované vodě. Pro úplné rozpuštění 5-NBIA musela být použita sonikace v ultrazvukové lázni po dobu 30 min. Zásobní roztoky byly uchovávány ve tmě při laboratorní teplotě. Roztoky o nižších koncentracích byly připravovány přesným ředěním zásobního roztoku deionizovanou vodou. Dále byla použita kyselina trihydrogenfosforečná (85%, p.a., Lach-Ner, Neratovice, ČR), kyselina trihydrogenboritá (p.a., Lachema), octová kyselina



Obr. 1. Strukturální vzorce studovaných látek

*Jan Dědík tuto práci úspěšně prezentoval na soutěži O cenu firmy Merck 2011 za nejlepší studentskou vědeckou práci v oboru analytická chemie.

na (99,8%, p.a., Lach-Ner), hydroxid sodný (p.a., Lach-Ner), chlorid draselný (p.a., Lach-Ner), dusičnan stříbrný (p.a., Safina, Vestec, ČR) a deionizovaná voda produkovaná systémem Milli-Q Plus (Millipore, Billerica, USA).

Brittonovy-Robinsonovy pufrů (B-R pufrů; $0,04 \text{ mol l}^{-1}$) byly připravovány obvyklým způsobem²⁸. Acetátový pufr o koncentraci $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ a pH 5,0 byl připraven smícháním odpovídajících objemů $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ octové kyseliny a $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ hydroxidu sodného.

Aparatura

Voltametrická měření byla prováděna na přístroji Eco-Tribo Polarograf (Eco-Trend Plus, Praha, ČR) řízeném osobním počítačem programem Polar Pro 5.1 (Polaro-Sensors, Praha, ČR). Pro měření bylo využíváno tříelektrodového zapojení. Jako pracovní elektroda sloužila leštěná stříbrná pevná amalgámová kompozitní elektroda (p-AgSA-CE; průměr disku 2,9 mm, geometrický povrch disku $6,6 \text{ mm}^2$, Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, Praha, ČR), referentní elektrodou byla argentchloridová elektroda (typ RAE 113, 1 mol l^{-1} KCl, Monokrystaly, Turnov, ČR) a pomocnou elektrodou platinová drátková elektroda (typ PPE, Monokrystaly).

K měření pH byl využíván digitální pH-metr Jenway 3510 s kombinovanou skleněnou elektrodou typu 924 005 (vše Jenway, Chelmsford, Velká Británie).

Tvorba komplexu 5-NBIA se stříbrnými ionty byla studována voltametricky za použití visící rtuťové kapkové elektrody (HMDE; Eco-Trend Plus) jako pracovní elektrody a spektrofotometricky za použití přístroje HP 8453 Diode Array Spectrophotometer (Hewlett-Packard, Amstelveen, Nizozemí) s ovládacím programem UV-Visible Chem-Station (verze 9.01) a křemenných kyvet o měrné tloušťce 1,0 cm (Hellma, Müllheim, SRN).

Pracovní elektroda

Pracovní elektroda (p-AgSA-CE) byla ošetřována následujícími způsoby:

1) *Mechanické čištění a leštění povrchu* se provádí pokaždé při výrazném zhoršení odezvy, např. pasivací aktivních míst na povrchu elektrody. Povrch se nejprve očišťuje jemným smirkovým papírem. K následnému leštění se používá vodná suspenze aluminu na sametovém podkladu. Leštění bylo prováděno s pomocí soupravy PK-4 Polishing Kit (BASi, West Lafayette, USA) a suspenze aluminu s velikostí částic $1,1 \mu\text{m}$.

2) *Elektrochemická aktivace* slouží k odstranění zoxidovaných a naadsorbovaných látek z povrchu elektrody. To může vést ke zlepšení opakovatelnosti a citlivosti stanovení. Aktivace byla prováděna ve voltametrické nádobce naplněné 10 ml $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ KCl. V tomto roztoku byl na pracovní elektrodu vložen po dobu 5 min potenciál -2200 mV za neustálého míchání bez probublávání dusíkem. Elektrochemická aktivace byla prováděna na počátku každého měřicího dne.

3) *Regenerace elektrody* probíhala před každým mě-

řením vzorku a spočívala ve skokovém střídání (150 cyklů) kladnějších $E_{1,\text{reg}}$ a zápornějších $E_{2,\text{reg}}$ regeneračních potenciálů vkládaných na pracovní elektrodu v intervalu 0,1 s po dobu 30 s (optimální hodnoty $E_{1,\text{reg}}$ a $E_{2,\text{reg}}$ je pro každé prostředí nutno najít experimentálně¹³). Pro techniky DCV a DPV byly použity ve stejném prostředí vždy stejné hodnoty dvojice regeneračních potenciálů.

Voltametrická měření

Pokud není uvedeno jinak, bylo postupováno následovně: příslušný objem zásobního roztoku analytu byl v odměrné baňce doplněn B-R pufrům o dané hodnotě pH na objem 10,0 ml, rozpuštěný kyslík byl ze vzorku odstraněn ve voltametrické nádobce pětiminutovým probubláváním dusíkem (čistota 4.0, Linde, Praha, ČR) a následně byl zaznamenán voltamogram na p-AgSA-CE. Při DPV byly na pracovní elektrodu vkládány pulsy o šířce 100 ms a modulační amplitudě -50 mV , rychlost polarizace byla pro DPV i DCV 20 mV s^{-1} .

Všechny záznamy, s výjimkou měření opakovatelnosti stanovení (záznamy měřeny dvacetkrát), byly měřeny pětkrát a poté statisticky vyhodnoceny. Všechna měření probíhala za laboratorní teploty. K provádění potřebných výpočtů a tvorbě grafů bylo použito programů Origin Pro 8.0 (OriginLab Corporation, Northampton, USA) a Microsoft Excel 2003 (Microsoft Corporation, Redmond, USA).

Konfidenční pásy (na hladině významnosti $\alpha = 0,05$) (cit.²⁹) u kalibračních přímků byly určeny programem Origin Pro 8.0. Mez stanovitelnosti (L_Q) byla počítána jako koncentrace studované látky odpovídající desetinásobku směrodatné odchylky (pro počet měření $n = 10$) stanovení sledované látky o koncentraci odpovídající nejnižšímu bodu příslušné kalibrační přímky³⁰.

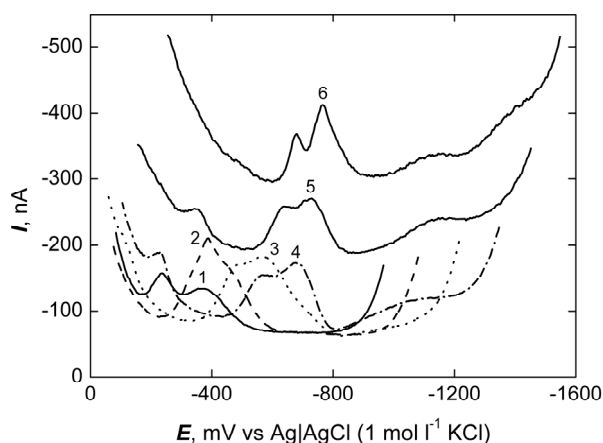
Modelové vzorky pitné a říční vody

Pitná voda byla odebrána z vodovodní sítě v budově Chemického ústavu Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze, říční voda byla odebrána z řeky Vltava (lokality Výtoň, Praha). Říční voda byla přefiltrována přes skleněnou fritu s pórovitostí S4. Modelové vzorky pitné nebo říční vody byly připraveny přidáním potřebného množství zásobního roztoku PA k dané matici. Z takto připravených vzorků bylo odebráno 9,0 ml a doplněno v odměrné baňce na celkový objem 10,0 ml B-R pufrům o optimálním pH. Před měřením byl vzorek zbaven kyslíku pětiminutovým probubláváním dusíkem.

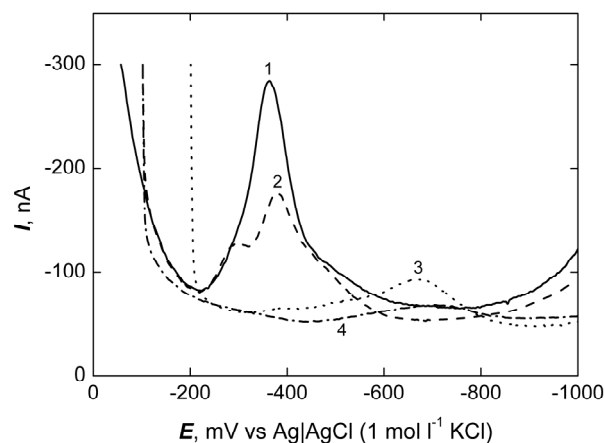
Výsledky a diskuse

Voltametrické stanovení 5-nitrobenzimidazolu

Vliv pH na voltametrické chování 5-NBIA ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$) na p-AgSA-CE byl sledován pomocí DCV a DPV v prostředích B-R pufrů o pH 2,0 až 13,0 (obr. 2 pro DPV). 5-NBIA v celém rozmezí pH poskytoval až čtyři voltame-



Obr. 2. DP voltamogramy 5-NBIA ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$) na p-AgSA-CE v prostředí B-R pufru. pH B-R pufru: 3,0 (1), 5,0 (2), 7,0 (3), 9,0 (4), 11,0 (5) a 13,0 (6)



Obr. 3. DP voltamogramy 5-NBIA ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$) na p-AgSA-CE v prostředí B-R pufru o pH 5,0 s regeneračními potenciály $E_{1,\text{reg}} = 0 \text{ mV}$, $E_{2,\text{reg}} = -1150 \text{ mV}$. Záznamy měřeny 1. den (1), 2. den (2), 3. den (3) a 4. den (4)

trické píky. Z obr. 2 je patrné, že s rostoucím pH se hodnota potenciálu nejvyšších píků, které pravděpodobně odpovídají redukci nitroskupiny^{13,31,32}, posouvá k zápornějším hodnotám a dochází rovněž k nárůstu nabíjecího proudu. Na voltamogramech lze však pozorovat i píky okolo -1100 mV , které na pH závisí jen minimálně. Toto voltametrické chování je odlišné od chování pozorovaného na rtuťových²² či stříbrných amalgámových elektrodách^{23,24}, na kterých 5-NBIA poskytuje nanejvýš dva voltametrické píky. Z tohoto lze usuzovat, že redukce 5-NBIA na p-AgSA-CE je dějem mnohem komplexnějším, popř. je ovlivněna jevy diskutovanými níže.

Další studie byly prováděny v prostředí B-R pufru o pH 5,0, ve kterém 5-NBIA poskytoval nejvyšší a nejlépe vyvinutý pík. Vkládáním regeneračních potenciálů ($E_{1,\text{reg}} = 0 \text{ mV}$, $E_{2,\text{reg}} = -1150 \text{ mV}$) na pracovní elektrodu bylo dosaženo zlepšení opakovatelnosti měření (RSD 2,3 % pro DPV při $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ a $n = 20$). Zároveň se tak zlepšila časová stálost tvaru píku i průběhu proudového pozadí, i když výška píku poklesla přibližně o 10 nA. Vzhledem ke zjištěným poznatkům byly regenerační kroky předřazeny všem následným měřením. Relevantní kalibrační závislost pro 5-NBIA však nebylo možné zkonstruovat, protože v průběhu měření začala klesat velikost píků a zhoršil se i jejich tvar (obr. 3). Další regenerační či aktivační postupy, ani hrubší mechanické čištění smirkovým papírem nevedly k dosažení počátečních měřicích parametrů pracovní elektrody, takže pozorované změny lze označit za ireverzibilní.

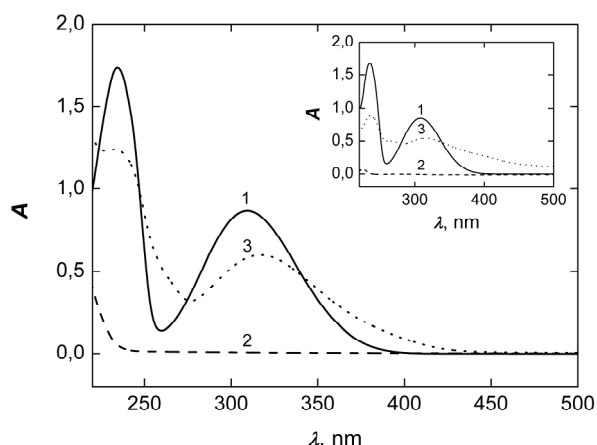
První hypotéza byla, že klesající odezva 5-NBIA může souviset se skutečností, že 5-NBIA tvoří komplexy s přechodnými kovy³³, a tudíž by mohl při elektrochemických dějích na povrchu elektrody zakomplexovávat stříbrné ionty ze stříbrného amalgámu, a tím zhoršovat vlastnosti p-AgSA-CE. Tvorba komplexních sloučenin mezi stříbrnými ionty a deriváty benzimidazolu byla popsána

v několika publikacích^{34–37}. Pro potvrzení této domněnky byla provedena spektrofotometrická a voltametrická měření.

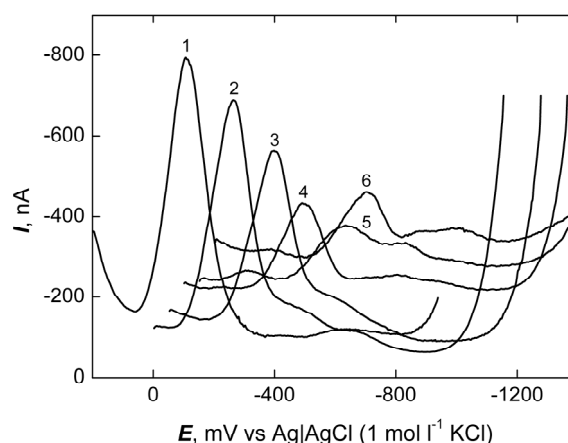
Na UV-Vis spektru roztoku 5-NBIA ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$) v deionizované vodě (obr. 4) bylo možné pozorovat dvě absorpční maxima, zatímco roztok AgNO_3 ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$) v deionizované vodě nevykazoval zvýšenou absorpci. Ve směsném roztoku 5-NBIA a AgNO_3 (obojí o výsledné $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$) v deionizované vodě bylo možné na UV-Vis spektru pozorovat pokles absorbance při vlnových délkách 233 a 317 nm a celkovou změnu absorpčního UV-Vis spektra. Stejná měření byla navíc provedena i v prostředí 0,1 mol l^{-1} acetátového pufru o pH 5,0 (obr. 4), který byl použit místo B-R pufru o pH 5,0, ve kterém docházelo ke srážení fosforečnanových a boritanových solí stříbra. Na UV-Vis spektrech zaznamenaných v prostředí acetátového pufru bylo možné sledovat obdobný trend jako v případě deionizované vody. Pokles absorbance a posun vlnových délek absorpčních maxim k vyšším hodnotám po změření směsného roztoku 5-NBIA a AgNO_3 naznačuje tvorbu komplexní sloučeniny³³.

Dále byla pomocí DPV na HMDE sledována velikost a poloha píku 5-NBIA ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$) v prostředí 0,1 mol l^{-1} acetátového pufru o pH 5,0 a ve směsném roztoku s AgNO_3 (obojí $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$) ve stejném prostředí. Vznikem komplexu 5-NBIA se stříbrnými ionty nedošlo ke statisticky významné změně ve výšce nebo potenciálu DPV píku, takže případný vznik komplexní sloučeniny mezi stříbrnými ionty ze stříbrného amalgámu tvořícího elektroaktivní místa na povrchu p-AgSA-CE a 5-NBIA nemohl být odpovědný za tak značné zhoršení měřicích vlastností pracovní elektrody.

Druhou hypotézou byla možnost zhoršení voltametrické odezvy 5-NBIA na p-AgSA-CE v důsledku interakce mezi 5-NBIA a epoxidovou pryskyřicí, která tvoří kompozitní část p-AgSA-CE. Tomu by napovídal i pozorovaný úbytek elektrodového materiálu při srovnání elektrody na



Obr. 4. UV-Vis absorpční spektra 5-NBIA (1), AgNO_3 (2) a směrného roztoku 5-NBIA a AgNO_3 (3) (vše $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$) v křemenné kyvetě ($l = 1,0 \text{ cm}$) proti deionizované vodě (hlavní graf) a $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ acétátovému pufru o pH 5,0 (vložený graf)



Obr. 5. DP voltamogramy PA ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$) na p-AgSA-CE v prostředí B-R pufru. pH B-R pufru: 2,0 (1), 4,0 (2), 6,0 (3), 8,0 (4), 10,0 (5) a 12,0 (6)

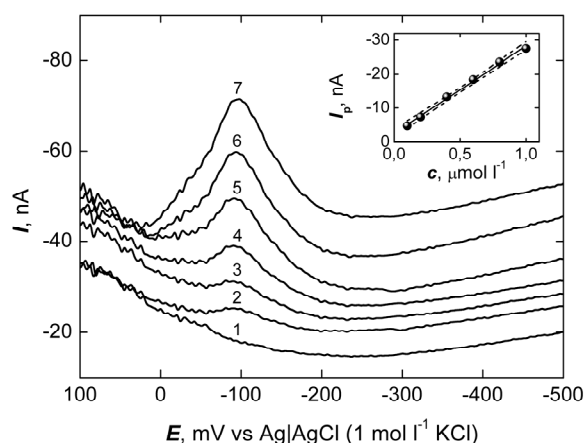
začátku jejího používání a na konci používání. Možný vznik komplexu nitrobenzimidazolových sloučenin s epoxidovou pryskyřicí je popsán v publikaci³⁸.

Voltametrické stanovení kyseliny pikrové

Ke sledování voltametrického chování PA byla použita stejná elektroda jako při stanovení 5-NBIA pouze s tím rozdílem, že část skleněného těla a elektrodového kompozitního materiálu byla obroušena, aby se obnažil zcela nový elektrodový povrch nezatížený „pamětí“ z předchozích pokusů. Technikami DCV a DPV byly získány voltamogramy PA v prostředí B-R pufru o různém pH (obr. 5 pro DPV). PA poskytovala v celém rozmezí pH od 2,0 do 13,0 jeden dobře vyvinutý voltametrický pík, který se s rostoucí hodnotou pH posouval k negativnějším potenciálům, dále pak s tímto posunem docházelo ke snižování jeho výšky a k nárůstu nabíjecího proudu. Na p-AgSA-CE tedy redukce všech tří nitroskupin přítomných v molekule PA probíhá současně (to odpovídá i výškám píků značně větším než v případě výšek píků pozorovaných za stejných podmínek u 5-NBIA), zatímco na rtuťových elektrodách je možné odlišit tři velmi dobře oddělené polarografické či voltametrické odezvy²⁵.

Za nejvhodnější prostředí pro další měření bylo u obou voltametrických technik vybráno prostředí B-R pufru o pH 2,0. Látka v něm poskytovala nejvyšší a nejlépe vyhodnotitelnou voltametrickou odezvu. Vkládání regeneračních potenciálů ($E_{1,\text{reg}} = 200 \text{ mV}$ a $E_{2,\text{reg}} = -950 \text{ mV}$) mělo značný vliv na velikost odezvy PA, jež se zvýšila o přibližně 130 nA u DPV a o více než 200 nA u DCV. Napomohlo také rychlejšímu ustálení odezvy a zlepšení opakovatelnosti měření (RSD 2,0 % pro DCV a 1,4 % pro DPV při $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ a $n = 20$). Zmíněné regenerační potenciály byly proto vkládány na pracovní elektrodu před

jednotlivými měřeními vzorků. Obě voltametrické techniky byly použity pro změření kalibračních závislostí v koncentračním rozmezí od 0,1 do 100 $\mu\text{mol l}^{-1}$ pro DCV a od 2 do 100 $\mu\text{mol l}^{-1}$ pro DPV. Voltamogramy zaznamenané technikou DCV na p-AgSA-CE v nejnižším měřitelném koncentračním řádu jsou znázorněny na obr. 6. Měřením technikou DCV poskytl o jeden koncentrační řád nižší mez stanovitelnosti (L_Q) a větší citlivost stanovení PA než technika DPV, což je pravděpodobně zapříčiněno zvýšenou adsorpcí PA na povrchu pracovní elektrody. U DCV způsobuje adsorpce analytu zvýšení jeho voltametrické



Obr. 6. DC voltamogramy PA na p-AgSA-CE v B-R pufru o pH 2,0 s regeneračními potenciály $E_{1,\text{reg}} = 200 \text{ mV}$, $E_{2,\text{reg}} = -950 \text{ mV}$. Koncentrace PA: 0 (1), 0,1 (2), 0,2 (3), 0,4 (4), 0,6 (5), 0,8 (6) a $1 \mu\text{mol l}^{-1}$ (7). Vložena je odpovídající kalibrační přímka; konfidenční pásy jsou zkonstruovány na hladině významnosti $\alpha = 0,05$ ($n = 5$)

Tabulka I

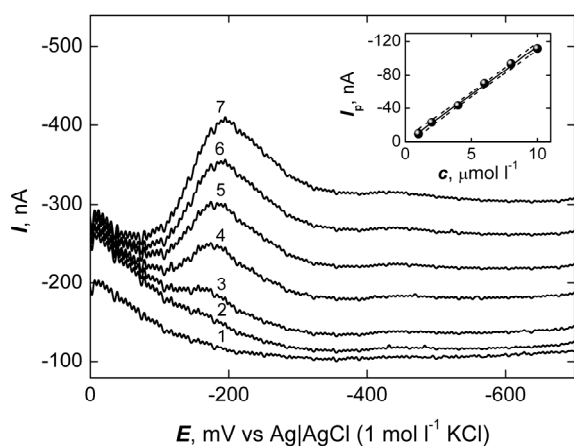
Parametry kalibračních přímk pro voltametrické stanovení PA na p-AgSA-CE v modelových vzorcích pitné a říční vody v prostředí B-R pufru o pH 2,0; směrodatné odchylky směrnic a úseků jsou vypočteny pro $n = 5$

| Technika | c [$\mu\text{mol l}^{-1}$] | Směrnice [mA l mol^{-1}] | Úsek [nA] | R | L_Q [$\mu\text{mol l}^{-1}$] |
|--------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|----------------------|--------|----------------------------------|
| <i>Deionizovaná voda</i> | | | | | |
| DCV | 20–100 | $-17,23 \pm 0,58$ | -52 ± 38^a | -0,998 | — |
| | 2–10 | $-23,96 \pm 0,92$ | $-12,9 \pm 8,1^a$ | -0,995 | — |
| | 0,1–1 | $-25,51 \pm 0,95$ | $-2,3 \pm 2,2$ | -0,954 | 0,1 |
| DPV | 20–100 | $-10,88 \pm 0,18$ | -42 ± 12^a | -0,999 | — |
| | 2–10 | $-12,89 \pm 0,74$ | $+2,6 \pm 4,5^a$ | -0,992 | 1 |
| <i>Pitná voda</i> | | | | | |
| DCV | 20–100 | $-14,97 \pm 0,84$ | $-5,4 \pm 1,5^a$ | -0,996 | — |
| | 0,6–10 | $-15,25 \pm 0,33$ | $-1,1 \pm 1,0^a$ | -0,995 | 0,6 |
| <i>Říční voda</i> | | | | | |
| DCV | 20–100 | $-12,05 \pm 0,55$ | $-1,8 \pm 2,3^a$ | -0,996 | — |
| | 1–10 | $-11,46 \pm 0,30$ | $+0,5 \pm 1,8^a$ | -0,998 | 2 |

^a Úseky kalibračních přímk se statisticky významně neliší od nuly na hladině významnosti $\alpha = 0,05$ ($n = 5$)

odezvy, čemuž také napovídá tvar DCV piků PA (obr. 6), u nichž je patrný pokles limitního proudu téměř až na úroveň základní linie. Parametry kalibračních přímk jsou přehledně shrnuty v tab. I.

Pro ověření aplikovatelnosti vyvinuté metodiky na modelových vzorcích pitné a říční vody byla vybrána technika DCV (na místo techniky DPV) vzhledem k lepším



Obr. 7. DC voltamogramy PA na p-AgSA-CE v modelovém vzorku říční vody v B-R pufru o pH 2,0 (9:1) s regeneračními potenciály $E_{1,\text{reg}} = 200$ mV, $E_{2,\text{reg}} = -950$ mV. Koncentrace PA v říční vodě: 0 (1), 1 (2), 2 (3), 4 (4), 6 (5), 8 (6) a $10 \mu\text{mol l}^{-1}$ (7). Vložena je odpovídající kalibrační přímka; konfidenční pásy jsou zkonstruovány na hladině významnosti $\alpha = 0,05$ ($n = 5$)

parametrům stanovení PA v B-R pufru o pH 2,0 (měřené koncentrační rozmezí, citlivost stanovení, L_Q). Měřené roztoky byly připraveny z 9,0 ml pitné nebo říční vody s přidavkem příslušného množství zásobního roztoku PA a 1,0 ml B-R pufru o pH 2,0. V modelových vzorcích pitné vody bylo možné stanovit PA pouze v koncentračním rozmezí počínajícím koncentrací $0,6 \mu\text{mol l}^{-1}$. Odezvy nižších koncentrací PA již nebylo možné spolehlivě vyhodnotit. Obr. 7 ukazuje DC voltamogramy PA zaznamenané v modelových vzorcích říční vody v nejnižším měřitelném koncentračním rozmezí $1\text{--}10 \mu\text{mol l}^{-1}$. V případě pitné a říční vody pravděpodobně dochází ke konkurenční adsorpci přítomných povrchově aktivních látek na povrch elektrody, což následně vede ke snížení voltametrické odezvy PA, snížení citlivosti jejího stanovení a zvýšení hodnot L_Q (tab. I); rovněž limitní proudy DCV piků neklesají až na hodnotu základní linie (obr. 7), což rovněž svědčí o nižší adsorpci analytu na povrchu pracovní elektrody.

Závěr

V této práci bylo zkoumáno použití leštěné stříbrné pevné amalgámové kompozitní elektrody (p-AgSA-CE) pro voltametrické stanovení dvou vybraných ekotoxických nitrovaných sloučenin – 5-nitrobenzimidazolu (5-NBIA) a kyseliny pikrové (PA).

Při stanovení 5-NBIA docházelo k soustavnému zhoršování měřicích schopností pracovní elektrody. Předpoklad, že 5-NBIA tvoří komplexní sloučeniny se stříbrnými ionty, a mohl by tudíž vyvazovat stříbro z pracovní elek-

trody, byl sice potvrzen pomocí spektrofotometrie, která v UV-Vis oblasti potvrdila tvorbu komplexu mezi 5-NBIA a stříbrnými ionty, následná voltametrická měření provedená na visící rtuťové kapkové elektrodě (HMDE) však ukázala, že pokud takový komplex v roztoku vzniká, nemá jeho vznik statisticky významný vliv na výšku a kvalitu původní voltametrické odezvy 5-NBIA, a nemůže tedy zodpovídat za pozorovanou degradaci elektrodového povrchu. Jako příčina tohoto jevu se nejpravděpodobněji jeví tvorba komplexu mezi 5-NBIA a epoxidovou pryskyřicí. Pro stanovení 5-NBIA proto nelze p-AgSA-CE ve své současné konstrukční podobě úspěšně použít a jisté zlepšení by mohla přinést až náhrada epoxidové pryskyřice za jiné organické pojivo (např. polymethylmethakrylát^{39,40}).

Při stanovení PA se naopak p-AgSA-CE ukázala jako velmi vhodná alternativa k HMDE. Pomocí DC voltametrie bylo možné dosáhnout meze stanovitelnosti (L_Q) PA až v submikromolárních koncentracích, tj. $0,1 \mu\text{mol l}^{-1}$. Praktická využitelnost této metody byla ověřena na modelových vzorcích pitné ($L_Q \approx 0,6 \mu\text{mol l}^{-1}$) a říční vody ($L_Q \approx 2 \mu\text{mol l}^{-1}$).

Na tomto místě bychom rádi poděkovali za finanční podporu Ministerstvu školství, mládeže a tělovýchovy České republiky (projekty MSM 0021620857 a KONTAKT (AMVIS) ME 10004) a dále Univerzitě Karlově v Praze (projekt UNCE 2012/44 – Centrum supramolekulární chemie).

LITERATURA

- Yosypchuk B., Navrátil T., Lukina A. N., Pecková K., Barek J.: Chem. Anal. (Warsaw) 52, 897 (2007).
- Novotný L., Yosypchuk B.: Chem. Listy 94, 1118 (2000).
- Yosypchuk B., Barek J.: Chem. Listy 103, 284 (2009).
- Barek J., Pecková K., Vyskočil V.: Chem. Listy 103, 889 (2009).
- Vyskočil V., Daňhel A., Fischer J., Novotný V., Deýlová D., Musilová-Karaová J., Maixnerová L., Pecková K., Barek J.: Chem. Listy 104, 1181 (2010).
- Daňhel A., Yosypchuk B., Vyskočil V., Zima J., Barek J.: J. Electroanal. Chem. 656, 218 (2011).
- Šebková S., Navrátil T., Kopanica M.: Anal. Lett. 38, 1747 (2005).
- Navrátil T., Šenholdová Z., Shanmugam K., Barek J.: Electroanalysis 18, 201 (2006).
- Barek J., Fischer J., Navrátil T., Pecková K., Yosypchuk B., Zima J.: Electroanalysis 19, 2003 (2007).
- Navrátil T., Barek J.: Crit. Rev. Anal. Chem. 39, 131 (2009).
- Navrátil T.: Curr. Org. Chem. 15, 2996 (2011).
- Jiránek I., Červený V., Barek J., Rychlovský P.: Anal. Lett. 43, 1387 (2010).
- Vyskočil V., Navrátil T., Daňhel A., Dědík J., Krejčová Z., Škvorová L., Tvrđíková J., Barek J.: Electroanalysis 23, 129 (2011).
- Vyskočil V., Barek J.: Crit. Rev. Anal. Chem. 39, 173 (2009).
- Chiu C. W., Lee L. H., Wang C. Y., Bryan G. T.: Mutat. Res. 58, 11 (1978).
- Whong W. Z., Edwards G. S.: Mutat. Res. 136, 209 (1984).
- O'Neil M. J. (ed.): *The Merck Index: An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*. 14. vydání. Merck Research Laboratories, Whitehouse Station 2006.
- Schmoll O., Howard G., Chilton J., Chorus I. (ed.): *Protecting Groundwater for Health: Managing the Quality of Drinking-Water Sources*. IWA Publishing (WHO), London 2006.
- Vyskočil V., Barek J., Jiránek I., Zima J., v knize: *Progress on Drinking Water Research* (Lefebvre M. H., Roux M. M., ed.), kap. 5. Nova Science Publishers, New York 2008.
- Vyskočil V., Barek J.: Curr. Org. Chem. 15, 3059 (2011).
- Canterford D. R.: J. Photogr. Sci. 26, 65 (1978).
- Deýlová D., Barek J., Vyskočil V.: Collect. Czech. Chem. Commun. 74, 1443 (2009).
- Deýlová D., Yosypchuk B., Vyskočil V., Barek J.: Electroanalysis 23, 1548 (2011).
- Deýlová D., Barek J., Vyskočil V.: Collect. Czech. Chem. Commun. 76, 1317 (2011).
- Zimmermann Y., Broekaert J. A. C.: Anal. Bioanal. Chem. 383, 998 (2005).
- Wang X. G., Fan Y. J.: Russ. J. Electrochem. 45, 1188 (2009).
- Jacobsen M., Duwensee H., Wachholz F., Adamovskí M., Flechsig G. U.: Electroanalysis 22, 1483 (2010).
- Vaňková L., Maixnerová L., Čížek K., Fischer J., Barek J., Navrátil T., Yosypchuk B.: Chem. Listy 100, 1105 (2006).
- Matthias O.: *Chemometrics: Statistics and Computer Application in Analytical Chemistry*, str. 194, druhé vydání. Wiley-VCH, Weinheim 2007.
- Harvey D., v knize: *Modern Analytical Chemistry*, str. 96. McGraw-Hill, Toronto 2000.
- Pecková K., Barek J., Navrátil T., Yosypchuk B., Zima J.: Anal. Lett. 42, 2339 (2009).
- Vyskočil V., Navrátil T., Polášková P., Barek J.: Electroanalysis 22, 2034 (2010).
- Mishra L. K.: J. Indian Chem. Soc. 59, 795 (1982).
- Liu M. H., Kira A., Nakahara H.: Langmuir 13, 4807 (1997).
- Su C. Y., Kang B. S., Du C. X., Yang Q. C., Mak T. C. W.: Inorg. Chem. 39, 4843 (2000).
- Leboschka M., Sieger M., Sarkar B., Niemeyer M., Schurr T., Fiedler J., Zalis S., Kaim W.: Z. Anorg. Allg. Chem. 635, 1001 (2009).
- Kundu N., Audhya A., Abta S. M. T., Ghosh S., Tiekink E. R. T., Chaudhury M.: Cryst. Growth Des. 10, 1269 (2010).
- Kim H. J., Paik K. W.: J. Electron. Mater. 37, 1003 (2008).
- Šebková S., Navrátil T., Kopanica M.: Anal. Lett. 36, 2767 (2003).

40. Navrátil T., Šebková S., Kopanica M.: *Anal. Bioanal. Chem.* 379, 294 (2004).

J. Dědík, V. Vyskočil, A. Daňhel, and J. Barek
(*Charles University in Prague, Faculty of Science, Department of Analytical Chemistry, UNESCO Laboratory of Environmental Electrochemistry, Prague*): **Voltammetric Determination of Ecotoxic Nitro Compounds Using Polished Silver Amalgam Composite Electrode**

Voltammetric behavior of biologically active 5-nitrobenzimidazole (NB) and 2,4,6-trinitrophenol (TNP) was investigated using direct current voltammetry (DCV) and differential pulse voltammetry (DPV) at a polished Ag

amalgam composite electrode (p-AgSA-CE). The optimum conditions were found for their determination in Britton-Robinson buffer of pH 5.0 and 2.0 for NB and TNP, respectively. Unfortunately, due to inferior repeatability of measurements, the voltammetric method for NB could not be developed. A probable reason is the formation of a complex of NB with the epoxy resin on the electrode surface. The TNP calibration curves were linear in the concentration ranges 0.1–100 $\mu\text{mol l}^{-1}$ (DCV) and 2–100 $\mu\text{mol l}^{-1}$ (DPV), with the limits of quantification (L_Q) \approx 0.1 and 1 $\mu\text{mol l}^{-1}$ for DCV and DPV, respectively. The applicability of the DCV method was verified by direct determination of TNP in model samples of drinking and river water, with $L_Q \approx$ 0.6 and 2 $\mu\text{mol l}^{-1}$, respectively.

Děkan přírodovědecké fakulty UK

vypisuje konkurs na přijetí do doktorského studia v následujících oborech:

Analytická chemie, Anorganická chemie, Biochemie, Fyzikální chemie, Makromolekulární chemie, Modelování chemických vlastností nano- a biostruktur, Organická chemie a Vzdělávání v chemii.

Studium bude zahájeno 1. 10. 2012. Podmínkou přijetí je absolvování VŠ ve shodném nebo blízkém studijním oboru. Přihlášky a podrobné informace jsou na adrese: PřF UK, oddělení doktorského studia, Albertov 6, 128 43 Praha 2, tel. 221 951 162, 221 951 163. Přihlášky se přijímají do 30. 4. 2012.